Ueber die

Fällungsbedingungen für Kupfer und Blei

durch Schwefelwasserstoff

aus neutralen und salzsauren Lösungen

und die Anwendung der gewonnenen Ergebnisse zu einer quantitativen Trennung der beiden Metalle.

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation

Vorgelegt von dem
gepr. Lehramtskandidaten **Martin Strell**
aus **Gronsdorf.**

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof Dr. Andr. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1908.

München 1908.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

Ueber die

Fällungsbedingungen für Kupfer und Blei

durch Schwefelwasserstoff

aus neutralen und salzsauren Lösungen

und die Anwendung der gewonnenen Ergebnisse zu einer quantitativen Trennung der beiden Metalle.

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation

AGAD.
BIBL.

Vorgelegt von dem

gepr. Lehramtskandidaten **Martin Strell**
aus **Gronsdorf.**

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof Dr. Andr. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 1908.

München 1908.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

Nachstehende Untersuchungen wurden im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann sage ich an dieser Stelle den herzlichsten Dank für das wohlwollende Interesse, das er mir während der Ausführung derselben stets entgegenbrachte; desgleichen dem Assistenten am genannten Laboratorium, Herrn Dr. Karl Daniel, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0027

Meinem leider zu früh verstorbenen

lieben Vater

aus Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

In den Lehr- und Handbüchern der analytischen Chemie findet man bisweilen die Angabe, dass Blei aus Lösungen, welche freie Salzsäure enthalten, durch Schwefelwasserstoff gar nicht oder nur unvollständig gefällt wird, während andere Metalle daraus unter gewissen Bedingungen noch vollständig ausgeschieden werden.

Leider sind diese Angaben so allgemein gehalten, dass auf grund derselben eine genaue quantitative Trennung nicht ohne weiteres durchführbar ist.

Beim Studium der hierzu einschlägigen Literatur fand ich eine Arbeit, welche schon im Jahre 1838 von Hugo Reimsch[1]) ausgeführt wurde. In dieser Arbeit ist u. a. erwähnt, dass Pb bei einem gewissen Grad von Ansäuerung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird und dass diese Eigenschaft des Pb ein sicheres Mittel an die Hand gibt, um dasselbe von den geringsten Spuren von anderen Metallen, z. B. As, Ag, **Cu**, Sb, Hg u. s. w. zu trennen, da diese Metalle bei einer sehr grossen Verdünnung und starken Ansäuerung noch gefällt werden. Verfasser hat die Ergebnisse seiner Versuche in einer Tabelle zusammengestellt und gelangt bezüglich der Löslichkeit der gefällten Sulfide in H Cl zu folgender Reihe: As, Ag, **Cu**, Sb, Bi, Hg, Au, **Pb**, Pt, Sn, Zn, Fe (Ni, Co, Mn). Da bei Cu und Pb die Konzentrationsverhältnisse bezüglich H Cl nur wenig variiert werden, ausserdem auf einen wichtigen Faktor, auf die Temperatur, gar keine Rücksicht genommen ist, so sind die angegebenen Daten für eine quantitative Trennung von Cu und Pb nicht ohne weiteres verwertbar.

[1] Journ. f. pr. Chemie. **13**. S. 129.

Eine zweite ganz ähnliche Arbeit »Ueber den Einfluss der HCl auf die Fällbarkeit einiger Metalle durch H_2S« stammt aus dem Jahre 1856 und ist von Moritz Martin[1]) veröffentlicht worden. Verfasser stellte zunächst einige anscheinend qualitative Versuche an über den Einfluss von freier HCl auf die Fällbarkeit von Pb und anderen Metallen durch H_2S und fand »dass ausser Pb und Sb auch noch Ag, Cu, Bi, Sn, Hg und Cd bei Gegenwart einer gewissen Menge konzentrierter HCl durch H_2S nicht gefällt werden, während die Fällung bei hinreichender Verdünnung mit Wasser eine totale war«. As, Au und Pt dagegen wurden auch bei Gegenwart einer sehr grossen Menge konzentrierter HCl durch H_2S noch gefällt.

Die Menge der HCl, welche erforderlich ist, um eines der obigen Metalle bei Gegenwart von H_2S in Auflösung zu erhalten, ist bei den verschiedenen Metallen eine verschiedene. Die geringste Menge, um gelöst zu bleiben, braucht **Pb**, darauf folgen der Reihe nach Cd, Sb, Sn, Hg, Bi, **Cu** und Ag. Verfasser führt des weiteren eine quantitative Trennung von Pb und Cu aus, allein die beigebrachten Zahlenbelege sind dürftig und lückenhaft — bei Cu und Pb sind bloss je zwei Versuche ausführlicher behandelt — ferner ist bei der Ausführung der Versuche keine Rücksicht genommen auf die Temperatur und endlich sind die erhaltenen Werte unter sich nicht vergleichbar und geben nicht genügend Anhaltspunkte, um daraus den Schluss ziehen zu können, dass auf Grund des verschiedenen Verhaltens der beiden Metalle in salzsaurer Lösung zu H_2S eine quantitative Trennung durchführbar ist.

Um mir darüber vollständige Klarheit zu verschaffen, führte ich folgende Untersuchungen aus, bei welchen es sich darum handelt, durch systematische Aenderung der HCl-Konzentration und der Temperatur den Einfluss dieser beiden Faktoren auf die Resultate zu ermitteln.

[1]) Journ. f. pr. Chemie. **67,** S. 371/377.

I. Teil.

Ueber Fällungen von Kupfer

nebst einer Versuchsreihe über die Umwandlung des Cu S in Cu O durch Abrösten.

Kontrollmaterial.

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurde eine schwach salzsaure Kupferchloridlösung verwendet, hergestellt aus reinstem umkrystallisiertem Kupfervitriol. Aus der zum Kochen erhitzten wässerigen Lösung des letzteren wurde mit Na OH, die aus metallischem Natrium hergestellt war, das Kupfer gefällt und bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure-Reaktion ausgewaschen. Der Niederschlag wurde in einer berechneten Menge reiner H Cl gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Die wässerige Lösung des Salzes wurde $^1/_{10}$ n. salzsauer gemacht, um die Ausscheidung von basischem Salz zu verhindern. Das **spezifische Gewicht** dieser Lösung wurde auf Grund von zwei Bestimmungen mittelst des Pyknometers bei 15^0 zu 1,0598 und 1,0597 Mittelwert = 1,05975 gefunden.

Cu-Gehaltbestimmung nach Rose.

Je 10 ccm der Kupferlösung wurden genau abgewogen, mit 30 ccm einer dreifach n. H Cl versetzt und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Diese Lösung wurde auf 70^0 erhitzt und bis zum Erkalten mit H_2S gesättigt. Der Niederschlag wurde zunächst mit H_2S-haltiger $^1/_{10}$ n. H Cl, darauf mit reinem H_2S-Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure ausgewaschen, getrocknet und nach Rose bestimmt.

Die vier Versuche ergaben folgende Resultate:

0,3977 g Cu_2S = 0,3176 g Cu auf 10 ccm red. = 0,3177 g Cu
0,3972 » » = 0,3172 » » » 10 » » = 0,3175 » »
0,3974 » » = 0,3174 » » » 10 » » = 0,3177 » »
0,3958 » » = 0,3161 » » » 10 » » = 0,3172 » »

Im folgenden wurde als Mittelwert 0,3175 g Cu angenommen.

Ueber die Umwandlung von Cu S in Cu O durch Abrösten.

Zur Bestimmung der kleinen Kupfermengen, die bei den folgenden Fällungen in Lösung bleiben, wäre die Rose'sche Methode ziemlich umständlich und zeitraubend. Daher suchte ich im folgenden zunächst festzustellen, unter welchen Bedingungen und bis zu welchen Mengen noch eine glatte Ueberführung von Cu S in Cu O bewerkstelligt werden kann.

Auch die in der Literatur enthaltenen Angaben und Vorschläge über direkte Ueberführung von Cu S in Cu O durch Abrösten legten es mir nahe, mich mit dieser augenscheinlich noch nicht vollständig entschiedenen Frage zu beschäftigen.

Hempel[1]) veröffentlicht eine briefliche Mitteilung Wolff's, welcher einen Cu S-Niederschlag durch einfaches Glühen bei genügend hoher Temperatur in dem gewöhnlichen Muffelofen unter starkem Luftzutritt in Cu O überführt und empfiehlt zu diesem Zweck einen von ihm konstruierten Gasofen mit Oxydationsvorrichtung.

Holthoff[2]) weist in einer brieflichen Mitteilung darauf hin, dass beim Arbeiten mit Mengen von 0,18 bis 0,22 g Cu S der durch Absaugen filtrierte Niederschlag, wenn er **noch feucht** in den Porzellantiegel gebracht und nach dem Bunsen'schen Verfahren behandelt wurde, bereits beim Veraschen des Filters unter Erglühen leicht und schnell in Cu O überging, sodass nach darauffolgendem

[1]) Zeitschr. f. analytische Chemie, **18**, 404 (1879) u. **16**, 454 (1877).
[2]) Zeitschr. f. analytische Chemie, **28**, 680 (1889).

Durchglühen des ganzen Tiegels über einem guten Brenner während ca. 10 Minuten sich weder bei erneutem Glühen eine weitere Gewichtsabnahme ergibt, noch in dem mit Säure aufgenommenen Rückstand eine Spur von Sulfat nachzuweisen ist. Im Gegensatz hierzu fand er ferner, dass **getrocknete** Cu S-Niederschläge in dem vorhin erwähnten Oxydationsofen von Hempel stundenlang bis zur Gewichtskonstanz geglüht, mit $BaCl_2$ noch deutlich nachweisbare Mengen von Sulfat ergaben. Holthoff erklärt sich die leichte Umwandlung des feuchten Cu S in Cu O bedingt durch den noch ausserordentlich feinen und lockeren Zustand des Niederschlages, während beim Erhitzen des bereits getrockneten Cu S die Oxydation erst bei höherer Temperatur und unter teilweiser Bildung von $CuSO_4$ stattfindet, welches dann erst sehr schwierig wieder in Cu O zurückzuführen ist.

Treadwell[1]) erwähnt, dass bei Anwendung von nicht mehr als 0,2 g Cu S ein brauchbares Resultat zu erzielen ist, wenn man das Sulfid in einem glasierten Porzellantiegel zunächst über einer ganz kleinen Flamme erhitzt, sodass die Masse nicht schmilzt, hierauf die Hitze allmählich steigert und schliesslich vor dem Gebläse glüht. Das so erhaltene Cu O soll nur sehr wenig Sulfat enthalten, weshalb die Resultate ca. 1% zu hoch sind.

Auf Grund dieser Angaben stellte ich nun die folgenden Versuche an: Zunächst operierte ich mit den Cu S-Niederschlägen, welche 10 ccm meiner Kupferlösung lieferten, ca. 0,48 g Cu S. Die jeweils verwendeten Mengen der Lösung wurden genau abgewogen, mit Hilfe des gefundenen spez. Gewichtes das Volumen und daraus der Cu-Gehalt ermittelt. Die Fällungen von Cu S wurden in der gleichen Weise wie bei der Cu-Gehaltsbestimmung ausgeführt. Die Niederschläge wurden in Berliner Gooch-Tiegeln gesammelt, die mit selbstgefertigten Asbesteinlagen versehen waren. Die verwendeten Tiegel, welche gegen hohe Hitze sehr widerstandsfähig sein müssen, erwiesen sich für die Versuche als brauchbar.

[1]) Treadwell, Lehrbuch der anal. Ch. II. S. 129.

Bei den ersten vier Versuchen wurde das Rösten des Cu S-Niederschlages im Muffelofen, bei den folgenden sechs Versuchen im Hempelofen vorgenommen.

Versuche behufs Abröstung von Cu S im Muffelofen.

Die aus je 10 ccm genau abgewogener Kupferlösung gefällten Cu S-Niederschläge wurden 30 Minuten lang bei 105—110° und 30 Minuten lang bei 150° getrocknet, darauf über einer schwachen Bunsenflamme bis zur vollständigen Verbrennung des überschüssigen S vorgeröstet und endlich im Muffelofen bei schräger Lage des Tiegels geglüht.

Versuch 1.

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,3179 g Cu
= 0,3979 » Cu O

Versuch 2.

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,3188 g Cu
= 0,3990 » Cu O

Beim Glühen des Cu S-Niederschlages im Muffelofen erhielt ich folgende Resultate:

Niederschl.	30	Min.	gegl.:	0,3932 g	Cu O	do.	0,4006 g	Cu O
»	60	»	»	0,3916 »	»	»	0,3994 »	»
»	40	»	»	0,3646 »	»	»	0,3702 »	»
»	45	»	»	0,3755 »	»	»	0,3988 »	»
»	30	»	»	0,3715 »	»	»	0,3893 »	»
»	30	»	»	0,3645 »	»	»	0,3648 »	»

Versuch 3.

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,3179 g Cu
= 0,3979 » Cu O

Versuch 4.

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,3165 g Cu
= 0,3961 » Cu O

Beim Glühen des Cu S-Niederschlages im Muffelofen erhielt ich folgende Resultate:

Niederschl.	30	Min.	gegl.:	0,3969 g	Cu O	do.	0,3955 g	Cu O
»	60	»	»	0,3986 »	»	»	0,3957 »	»
»	30	»	»	0,3977 »	»	»	0,3945 »	»
»	60	»	»	0,3964 »	»	»	0,3923 »	»

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass nur bei den drei letzteren bestimmte Wägungen mit dem berechneten Wert übereinstimmen, dass aber dieses Gewicht nicht konstant ist und schon beim nächstfolgenden Glühen wieder bedeutend herabgedrückt wird.

Diese Methode des Glühens im Muffelofen ist also für eine genaue Cu-Bestimmung nicht brauchbar. Die folgenden Röstungsversuche wurden daher im Hempelofen gemacht, den ich mir zu diesem Zwecke von Desaga in Heidelberg zuschicken liess. Ich verfuhr bei den Röstungen genau nach den Vorschriften, die in der Beschreibung dieses Ofens enthalten sind.

Versuche behufs Abröstung von Cu S im Oxydationsofen von Hempel.

Der Cu S-Niederschlag der folgenden zwei Versuche wurde wie vorher getrocknet, während die Cu S-Niederschläge von Versuch 7 und 8 nur 30 Minuten bei 102 bis 105° getrocknet wurden, sodass sie vermutlich noch etwas wasserhaltig waren; denn nach der Literaturangabe soll das Rösten von Cu S in feuchtem Zustande besser gelingen als im vollständig trockenen.

Versuch 5.

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,3175 g Cu
= 0,3974 » Cu O

Versuch 6.

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,3188 g Cu
= 0,3990 » Cu O

Beim Glühen des Cu S-Niederschlages im Hempelofen erhielt ich folgende Resultate:

Niederschl.	15	Min.	gegl.:	0,4007	g	Cu O	do.	0,4017	g	Cu O
»	20	»	»	0,3802	»	»	»	0,3641	»	»
»	30	»	»	0,3561	»	»	»	0,3504	»	»
»	30	»	»	0,3667	»	»	»	0,3453	»	»
»	30	»	»	0,3441	»	»	»	0,3356	»	»
»	30	»	»	0,3279	»	»	»	0,3308	»	»
»	30	»	»	0,3273	»	»	»	0,3271	»	»

Niederschl.	60	Min.	gegl.:	0,3272	g	Cu O	do.	0,3266	g Cu O
»	30	»	»	0,3286	»	»	»	0,3251	» »
»	45	»	»	0,3270	»	»	»	0,3291	» »
»	30	»	»	0,3249	»	»	»	0,3264	» »

Bei den folgenden zwei Versuchen wurden die Niederschläge nur 30 Minuten, bei 102—105° getrocknet, hierauf wurden sie wieder mit dem Bunsenbrenner vorsichtig vorgeröstet und endlich im Oxydationsofen mit voller Flamme geglüht.

Versuch 7.

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,3175 g Cu
= 0,3974 » Cu O

Versuch 8.

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,3186 g Cu
= 0,3988 » Cu O

Beim Glühen des feuchten Cu S-Niederschlages erhielt ich folgende Resultate:

Niederschlag im Bunsenbrenner vorgeröstet und									
10	Min.	im	Oxyd.-Ofen	gegl.:	0,4181	g	Cu O	0,4028	g Cu O
15	»	»	»	»	0,3988	»	»	0,4026	» »
20	»	»	»	»	0,3618	»	»	0,4020	» »
20	»	»	»	»	0,3897	»	»	0,4014	» »
30	»	»	»	»	0,3820	»	»	0,3700	» »
30	»	»	»	»	0,3383	»	»	0,3546	» »

Diese 4 Versuche beweisen, dass auch mittelst des Oxydationsofens von Hempel kein konstantes Gewicht zu erzielen ist, wenigstens nicht bei Anwendung grösserer Cu S-Mengen. Es wurden daher im Folgenden mit diesem Ofen noch zwei Versuche mit kleineren Cu S-Niederschlägen (aus $^1/_{100}$ n. Cu-Lösung) angestellt.

Die Abröstungen wurden mit gewöhnlichen Porzellantiegeln ausgeführt

Versuch 9.

10 ccm einer $^1/_{10}$ n. Cu-Lösung wurden auf 100 ccm verdünnt.
Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,03171 g Cu
= 0,03970 » Cu O

Versuch 10.

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,03175 g Cu
= 0,03974 » Cu O.

Beim Glühen des Cu S-Niederschlages im Hempelofen erhielt ich folgende Resultate:

Niederschl.	10	Min.	gegl.:	0,0392	g	Cu O	do.	0,0392	g Cu O
»	15	»	»	0,0360	»	»	»	0,0368	» »
»	15	»	»	0,0374	»	»	»	0,0354	» »
»	20	»	»	—	»	»	»	0,0356	» »
»	15	»	»	—	»	»	»	0,0347	» »

Alle bisherigen Versuche haben ergeben:

1. dass grössere Cu S-Mengen — in den ersten vier Versuchspaaren handelt es sich um Niederschläge von ca. 0,478 gr Cu S — weder im Muffelofen noch im Oxydationsofen von Hempel glatt in Cu O übergeführt werden können,
2. dass sich, wie aus dem 5. Versuchspaar ersichtlich ist, der Hempelofen auch zur Abröstung kleinerer Cu S-Niederschläge nicht eignet, indem ich trotz Einhalten der gegebenen Gebrauchsvorschriften keine Gewichtskonstanz, viel weniger brauchbare Werte erzielen konnte.

Auffallend ist, dass die Resultate konstant zu niedrig sind und bei fortgesetztem Erhitzen immer weiter heruntergehen, wahrscheinlich infolge Einwirkung von reduzierenden Feuergasen oder von SO_2, vielleicht auch infolge Dissociation von Cu O bei der hohen Temperatur [1]).

Es erübrigt schliesslich noch, die schon erwähnten Angaben von Treadwell und Holthoff einer genauen Prüfung zu unterziehen. Beide Forscher arbeiten nur mit Cu S-Niederschlägen, die im höchsten Falle 0,22 gr betragen. Die Röstungen führen sie in gewöhnlichen Porzellantiegeln und mit der Bunsenflamme eventuell dem Gebläse aus. Treadwell empfiehlt dabei, zu Beginn des Röstens recht vorsichtig zu erhitzen und die Temperatur nur langsam zu steigern. Holthoff legt ferner besonderes Gewicht darauf, dass die Cu S-Niederschläge möglichst locker sind, was er dadurch erreichte, dass er die Niederschläge in feuchtem Zustande röstete.

[1]) Compt. rend. 99, S. 688 (1884).

Diese Angaben legte ich in den folgenden Versuchen zu Grunde. Ich variierte zunächst die Mengen der Cu S-Niederschläge in der Weise, dass ich mit 2 ccm Lösung begann und im Intervall von je 2 ccm bis auf 10 ccm stieg. Die aus 2—6 ccm Lösung erhaltenen Niederschläge gab ich in Berliner Porzellantiegel Nr 0, die aus 8 und 10 ccm Lösung erhaltenen in Tiegel Nr. 1. Zum Rösten verwendete ich wie Holthoff und Treadwell nur die Bunsenflamme und das Gebläse. Das Rösten wurde, wenigstens bei den ersten zwei Versuchen, nach den Vorschriften von Treadwell mit Einhaltung der nötigen Vorsichtsmassregeln ausgeführt. Bei den weiteren zwei Versuchen stellte sich dann heraus, dass die grosse Vorsicht im Erhitzen nur anfangs geboten ist, solange noch überschüssiger Schwefel vorhanden ist und dass bei beginnender Verbrennung des Sulfidschwefels die Temperatur plötzlich stark gesteigert werden kann, ohne dass dadurch eine Schmelzung stattfindet. Den von Holthoff empfohlenen lockeren Zustand des Cu S-Niederschlages suchte ich nicht durch Feuchthalten des Niederschlages, sondern durch möglichste Zerkleinerung desselben mittelst Platinspatel herbeizuführen und zwar verfuhr ich dabei in folgender Weise:

Die etwa zwei Stunden bei 100° getrockneten Niederschläge — nach dieser Zeit nämlich war die Masse noch ziemlich mürbe und liess sich gut zerkleinern — wurden in ihrer Hauptmenge mit dem Platinspatel vom Filter entfernt und auf weisses Glanzpapier gebracht. Das Filter mit den kleinen Niederschlagsresten wurde am Platindraht verascht und die Asche in den gewogenen Tiegel gegeben und kurze Zeit geglüht. Nach dem Erkalten wurde der ganze Niederschlag in den Tiegel gebracht, darin mit dem Platinspatel zunächst die grösseren Klumpen zerstochen und diese kleineren Stücke durch Andrücken an die Tiegelwand zerquetscht, sodass schliesslich eine gleichmässig feinkörnige, lockere Masse im Tiegel vorhanden war. Die kleinen Reste, die etwa am Platinspatel haften blieben,

konnten meist durch Abklopfen am Tiegelrand oder mit dem Haarpinsel entfernt werden.

Auf diese Weise gelang es mir, Cu S-Niederschläge, die noch aus 8 ccm der Lösung ausfielen, in **einem** Porzellantiegel mittelst der Bunsenflamme und des Gebläses innerhalb kurzer Zeit glatt in Oxyd überzuführen. Die aus 10 ccm ausgefallenen Niederschläge wurden in zwei annähernd gleiche Portionen zerlegt und jede Portion für sich in einem eigenen Tiegel geröstet, wobei sich die gleichen günstigen Resultate ergaben. Die gerösteten Niederschläge liessen sich später durch Erwärmen mit H Cl vollständig aus den Tiegeln herauslösen. Die Lösungen gaben nach entsprechender Verdünnung auch nach längerem Stehen mit $Ba Cl_2$ keinen Niederschlag von Sulfat.

Versuche behufs Abröstung von Cu S mit dem Gebläse unter systematischer Aenderung der Mengen der Cu-Lösung.

Der bei den folgenden Versuchen zu verarbeitende Cu S-Niederschlag wurde zwei Stunden bei 100° getrocknet und dann in der vorher angegebenen Weise für den Röstprozess vorbereitet.

Versuch 11.	**Versuch 12.**
Versuche mit 2 ccm Lösung:	
Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung	Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,0629 g Cu	0,0650 g Cu
= 0,0787 » Cu O	= 0,0814 » Cu O.

Die aus beiden Versuchen erhaltenen Cu S-Niederschläge zeigten im gekörnten Zustand eine einheitliche tief schwarzgrüne Farbe. Sie wurden zunächst mit ganz schwacher den Boden des Tiegels nicht berührender Flamme erhitzt; hierbei traten Schwefeldämpfe auf, welche zum Teil an der oberen Tiegelwand sublimierten, aber bald wieder verschwanden. Nachdem der überschüssige Schwefel abge-

dampft war, durchzog eine schwachbläuliche Flamme die ganze Masse; die schwarzgrüne Farbe des Niederschlages verwandelte sich in schwarzgrau bis schwarzbraun. Gleichzeitig schrumpfte die Masse etwas zusammen und es bildeten sich kleine Klümpchen, die bei weiterem Erhitzen schwach erglühten. In diesem Stadium muss recht langsam und vorsichtig weiter erhitzt werden, da andernfalls die Klümpchen zu schmelzen beginnen. Bei recht vorsichtigem langsamen Erhitzen mit schwacher Flamme färben sich die Klümpchen allmählich schwarz. Man kann dann die Temperatur der Flamme steigern, ohne dass eine weitere Schmelzung eintritt. Nach dem Erkalten zeigt der Niederschlag noch keine einheitliche Färbung; die Hauptmasse ist schwarz gefärbt, dazwischen befinden sich aber noch braune Partien. Nun wurde am Gebläse 15 Minuten bei schräg gehaltener Flamme geglüht. Nach dem Glühen war der ganze Niederschlag schön einheitlich schwarz gefärbt.

Beim Glühen des Cu S-Niederschlages im Porzellantiegel mit der Bunsenflamme und dem Gebläse erhielt ich folgende Resultate:

Niederschl. 15 Minuten lang mit der Bunsenflamme bei Rotglut des Tiegels geglüht 0,0807 g Cu O 0,0858 g Cu O

Am Gebläse 10 Min. bei heller Rotglut erhitzt
0,0783 g Cu O bezw. 0,0814 g Cu O
15 » 0,0783 » » » 0,0814 » »
= 0,0626 » Cu » 0,0650 » Cu

Wenn nun auch bei Einhaltung der oben angegebenen Vorsichtsmassregeln gute Resultate zu erzielen sind, wie die angegebenen Zahlen beweisen, so wäre diese Methode doch zu umständlich und zu zeitraubend, um als endgiltige Bestimmungsmethode des Cu Anwendung zu finden. Durch eine kleine sehr vorteilhafte Modifikation gelang es mir beim nächsten Versuchspaar, die Operation zu vereinfachen und wesentlich zu beschleunigen.

Versuch 13.

Versuche mit 2 ccm Lösung:

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,0821 g Cu O
= 0,0656 » Cu

Versuch 14.

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,0780 g Cu O
= 0,0622 » Cu.

Die erhaltenen Cu S-Niederschläge wurden wieder wie vorher zerkleinert und in den Tiegel gebracht. Zunächst wurde wieder mit schwacher Bunsenflamme erhitzt, um den überschüssigen Schwefel zu entfernen. Hierauf wurde die Flamme langsam verstärkt und bald trat die charakteristische bläuliche Flamme auf, welche die ganze Masse des Niederschlages durchglomm. In diesem Stadium verstärkte ich nun die Flamme des Bunsenbrenners so weit, dass der Boden des Tiegels rotglühend wurde. Ganz unerwarteter Weise trat auch nach längerer Einwirkung dieser verstärkten Flamme keine Schmelzung ein. Der Niederschlag im Tiegel war einheitlich schwarzgrau gefärbt. Nach 10 Minuten wurde die Bunsenflamme entfernt und der Tiegel samt Inhalt am Gebläse geglüht. Schon bei der zweiten Wägung erhielt ich Gewichtskonstanz, wie aus folgendem ersichtlich ist.

Niederschlag 15 Min. am Gebläse geglüht:

		0,0825 g	Cu O	bezw.	0,0781 g	Cu O
»	15 »	0,0825 »	»	»	0,0782 »	»
	=	0,0659 »	Cu	»	0,0624 »	»

Versuch 15.

Versuche mit 4 ccm Cu-Lösung:

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,1264 g Cu
= 0,1582 » Cu O

Versuch 16.

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,1253 g Cu
= 0,1569 » Cu O.

Die aus diesen Mengen erhaltenen Niederschläge wurden in der gleichen Weise behandelt wie bei den vorigen zwei Versuchen.

Beim Glühen des Cu S-Niederschlages im Porzellantiegel mit der Bunsenflamme und dem Gebläse erhielt ich folgende Resultate:

Niederschlag 15 Min. am Gebläse geglüht:

			0,1581 g	Cu O	bezw. 0,1570 g	Cu O
»	15	»	0,1582 »	»	» 0,1569 »	»
		=	0,1264 »	Cu	= 0,1253 »	Cu

Versuch 17. **Versuch 18.**

Versuche mit 6 ccm Cu-Lösung:

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung 0,1921 g Cu = 0,2404 » Cu O

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung 0,1914 g Cu = 0,2396 » Cu O.

Die erhaltenen Niederschläge wurden wie vorher behandelt. Beim Glühen derselben im Porzellantiegel mit der Bunsenflamme und dem Gebläse erhielt ich folgende Resultate:

Niederschlag 15 Min. am Gebläse geglüht:

			0,2406 g	Cu O	bezw. 0,2396 g	Cu O
»	15	»	0,2406 »	»	» 0,2396 »	»
		=	0,1922 »	Cu	» 0,1914 »	Cu

Versuch 19. **Versuch 20.**

Versuche mit 8 ccm Cu-Lösung:

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung 0,2568 g Cu = 0,3214 » Cu O

Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung 0,2550 g Cu = 0,3192 » Cu O

Die erhaltenen Niederschläge wurden wie vorher behandelt. Beim Glühen derselben im Porzellantiegel mit der Bunsenflamme und dem Gebläse erhielt ich folgende Resultate:

Niederschlag 15 Min. am Gebläse geglüht:

			0,3204 g	Cu O	bezw. 0,3169 g	Cu O
»	15	»	0,3210 »	»	« 0,3188 »	»
»	15	»	0,3213 »	»	« 0,3188 »	»
		=	0,2567 »	Cu	= 0,2547 »	Cu

Versuch 21.	**Versuch 22.**
Versuche mit 10 ccm Cu-Lösung:	
Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung	Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,3176 g Cu	0,3182 g Cu
= 0,3974 » Cu O	= 0,3980 » Cu O

Die erhaltenen Niederschläge wurden wie vorher behandelt. Beim Glühen derselben im Porzellantiegel mit der Bunsenflamme und dem Gebläse erhielt ich folgende Resultate:

Niederschlag 30 Min. bei starker Rotglut erhitzt:

			0,3974	g	Cu O	bezw. 0,3970	g Cu O
»	30	»	0,3973	»	»	0,3970	» »
			= 0,3175	»	Cu	= 0,3172	» Cu

Da bei Versuch 22 der gefundene Wert des Cu O gegen den berechneten um 1 volles mg differierte, so wurde noch ein zweites Versuchspaar mit 10 ccm Lösung ausgeführt.

Versuch 23.	**Versuch 24.**
Versuche mit 10 ccm Cu-Lösung.	
Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung	Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,3167 g Cu	0.3164 g Cu
= 0,3964 g Cu O	= 0,3960 g Cu O

Die erhaltenen Niederschläge wurden wie vorher behandelt.

Beim Glühen erhielt ich folgende Resultate:

Niederschl. 30 Minuten am Gebläse gegl.:

			0,3925	g	Cu O	bezw. 0,3920	g Cu O
»	30	»	0,3935	»	»	» 0,3933	» »
»	30	»	0,3935	»	»	» 0,3939	» »
»	30	»	—	»	»	» 0,3938	» »
			= 0,3145	»	Cu	= 0,3146	» Cu

Die letzten 3 Versuche haben ergeben, dass bei Anwendung von 10 ccm Lösung, also jener Menge, mit

welcher bei den ersten Versuchen im Muffelofen und im Hempelofen operiert wurde, auch nach der von mir angewandten Röstmethode eine glatte Überführung des Sulfids in Oxyd nicht mehr gelingt, wenigstens nicht bei Verwendung der bisher gebrauchten Porzellantiegel und bei Verarbeitung des gesamten Niederschlages in einer Portion. Die konstant zu niedrigen Resultate bei den 3 letzten Versuchen weisen darauf hin, dass Reduktionsvorgänge stattgefunden haben müssen; dass dieselben durch Feuergase hervorgerufen wurden, ist nicht gut anzunehmen, da die Röstungen immer mit schräg gerichteter Gebläseflamme vorgenommen wurden, sodass die Flamme nur den Boden des Tiegels berührte. Dagegen scheint bei den Röstungen derartig grosser Cu S-Niederschläge die reduzierende Wirkung der SO_2 hereinzuspielen, die hiebei so intensiv auftritt, dass eine fast den ganzen Tiegel ausfüllende Flamme sich bildet, welche einige Sekunden lang anhält und so den Zutritt des Sauerstoffs der Luft verhindert. Die Reduktionsvorgänge können aus folgenden Gleichungen abgeleitet werden:

$$2\ Cu\ S + O_2 = Cu_2S + SO_2$$
$$Cu_2S + 2\ O_2 = 2Cu\ O + SO_2$$
$$4\ Cu\ O + 2\ SO_2 = 2\ Cu_2O + 2\ SO_3$$
$$Cu\ O + SO_3 = CuSO_4$$

Es ist nicht ausgeschlossen, dass alle in den ersten Abröstungsversuchen erhaltenen zu niedrigen Resultate nur dieser Reduktionswirkung der SO_2 zuzuschreiben sind.

Um nun auch mit grösseren Cu S - Mengen bei der Röstmethode brauchbare Resultate zu erzielen, bleiben nur zwei Wege übrig: entweder eine andere Tiegelform zu wählen, bei welcher der CuS - Niederschlag in möglichst dünner Lage am Boden des Tigels ausgebreitet werden kann, oder den Niederschlag in zwei kleinere annähernd gleiche Hälften zu teilen. Letzteren Weg schlug ich in den zwei folgenden Versuchen ein, die ein ebenso befrie-

digendes Resultat ergaben wie die früher mit den gleichen Mengen ausgeführten Versuche.

Versuch 25.	**Versuch 26.**
Versuche mit 10 ccm Lösung:	
Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung	Die abgewogene Cu-Lösung enthält nach Berechnung
0,3174 g Cu	0,3177 g Cu
= 0,3972 » Cu O	= 0,3975 » Cu O

Die erhaltenen Niederschläge wurden in 2 annähernd gleiche Portionen geteilt und jede für sich in einem eigenen Tiegel gewogen.

Beim Glühen erhielt ich folgende Resultate:

Niederschlag in Tiegel A.	Niederschlag in Tiegel C.
20 Min. am Gebläse geglüht:	20 Min. am Gebläse geglüht:
0,1923 g Cu O	0,1473 g Cu O
20 » » » 0,1920 » » »	20 » » » 0,1473 g Cu O
Niederschlag in Tiegel B.	Niederschlag in Tiegel D.
20 Min. am Gebläse geglüht:	20 Min. am Gebläse geglüht:
0,2054 g Cu O	0,2506 g Cu O
20 » » » 0,2051 » »	20 » » » 0.2501 » »
Niederschlag A + B:	Niederschlag C + D:
0,3971 g Cu O	0,3974 g Cu O
= 0,3173 g Cu	= 0,3175 g Cu

Die Tiegel, welche die geteilten Portionen enthalten, können auch beide zugleich gewogen werden, wodurch man sich zwei Wägungen ersparen kann.

Die Resultate der Versuche 11 bis 26 (excl. Versuch 22, 23 und 24) beweisen, dass nach der vorgeschlagenen Röstmethode ebenso übereinstimmende und konstante Werte zu erzielen sind wie nach der Rose-Methode. Da die Röstmethode ausserdem viel einfacher sich gestaltet und schneller zum Ziel führt, so dürfte sie manchem ein willkommener Ersatz für das immerhin umständliche Rosesche Verfahren bieten.

Fällungen des Kupfers durch H_2S unter systematischer Aenderung der HCl-Konzentration und der Temperatur.

Bei den folgenden Versuchen handelt es sich im wesentlichen darum, zu ermitteln, ob und gegebenenfalls wie viel Cu bei den bestimmt gewählten Bedingungen in Lösung bleibt.

Es war daher von Wichtigkeit schon vorher festzustellen, bei welcher Verdünnung noch Cu-Mengen durch H_2S in salzsaurer Lösung zur Bestimmung gebracht werden können. Zur Orientierung darüber führte ich eine kleine Versuchsreihe aus, indem ich aus $^1/_{1000}$ n. Cu-Lösung, die bezüglich HCl dreifach normal war, bei verschieden gewählten Temperaturen die bekannte Cu-Menge bestimmte. ($^1/_{1000}$ n. Cu-Lösung enthält 0,0031 g Cu entsprechend 0,0039 g Cu O.)

Versuch 27.

Die Lösung wurde auf 100° erhitzt und dann bei konstanter Temperatur unter zeitweiligem Nachspritzen von kochendem Wasser mit H_2S gesättigt. Die Flüssigkeit blieb vollständig klar. Nach 10 Minuten wurde die Flamme gelöscht. Die Flüssigkeit bleibt unverändert bis 85° und erhält dann einen Stich ins gelbliche; bei etwa 70° zeigen sich vereinzelte schwarze Flocken, vermischt mit ganz feinen Körnchen. Bei etwa 40° ist der Niederschlag bereits deutlich feinkörnig, nach 24 Stunden wird derselbe filtriert, getrocknet, geglüht und gewogen.

Resultat: 0,0040 g Cu O.

Versuch 28.

Die Lösung wurde diesmal in der Kälte mit H_2S gesättigt, wobei sofort eine tiefbraune Färbung auftrat, welche sich später in einen grobkörnigen Niederschlag zerteilte. Derselbe setzte sich erst nach 2 Tagen vollständig am Boden ab, wurde filtriert, getrocknet, geglüht und gewogen.

Resultat: 0,0034 g Cu O.

Versuch 29. **Versuch 30.**

Die Lösungen wurden zunächst auf 100° erhitzt und dann bei konstanter Temperatur unter zeitweiligem Nach-

giessen von heissem Wasser mit H_2S gesättigt. Nach 10 Minuten wurde wieder die Flamme entfernt und die Flüssigkeit auf 50° abkühlen lassen. Bei dieser Temperatur wurde weiter 20 Minuten H_2S eingeleitet. Die ausgefallenen Niederschläge wurden wie vorher bestimmt.

Resultat: 0,0040 g Cu O. Resultat: 0,0036 g Cu O.

Versuch 31. **Versuch 32.**

Die Lösungen wurden wieder auf 100° erhitzt und 10 Minuten bei konstanter Temperatur mit H_2S gesättigt. Die Lösungen blieben wieder klar und farblos. Nach 10 Minuten wurde die Flamme entfernt. Bei 70° spritzte ich Wasser von der gleichen Temperatur nach, wobei sich beide Flüssigkeiten plötzlich dunkelbraun trübten. Nach längerem Einleiten von H_2S zerteilten sich diese Trübungen in feinkörnige Niederschläge, welche filtriert und wie vorher bestimmt wurden.

Resultat: 0,0036 g Cu O. Resultat: 0,0039 g Cu O.

Versuch 33. **Versuch 34.**

Die Lösungen wurden diesmal nur auf 70° erhitzt und bei dieser Temperatur 30 Minuten lang mit H_2S gesättigt. Die nach dieser Zeit ausgefallenen Niederschläge wurden filtriert und wie vorher bestimmt

Resultat: 0,0039 g Cu O. Resultat: 0,0041 g Cu O.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass unter Einhaltung der angegebenen Temperaturgrenzen aus dreifach normal salzsaurer Cu-Lösung durch H_2S auch aus $^1/_{1000}$ n. Cu-Lösungen noch eine vollständige Fällung des Cu erzielt werden kann.

Nach diesen Vorversuchen wurden die grosse Reihe der Cu-Fällungen unter systematischer Aenderung der Konzentration der HCl und der Temperatur in Angriff genommen. Konstant waren bei diesen Fällungen

1. die Konzentration bezüglich Cu = $^1/_{10}$ n.
2. das Volumen der Fällungsflüssigkeit = 100 ccm.
3. die Einleitungsdauer von H_2S = 30 Minuten.

Um die Konzentration bei den den höheren Temperaturen (über 50°) konstant zu erhalten, wurde bei 6fach n.

H Cl-Konzentration mit 6fach n. H Cl von der gleichen Temperatur wie die Fällungsflüssigkeit, bis zu 5fach n. H Cl-Konzentration mit Wasser ebenfalls von der gleichen Temperatur nachgefüllt, da unter 6fach n. H Cl-Konzentration nur Wasser weggeht.

Die bei den Fällungen evtl. in Lösung gebliebenen Cu-Mengen wurden in der Weise bestimmt, dass die Filtrate je eines Versuchspaares vereinigt, auf ein sehr kleines Volumen konzentriert, diese konzentrierten Lösungen auf das 6fache mit Wasser verdünnt und dann mit H_2S von 70° an bis zum Erkalten gesättigt wurden. Die hiebei ausgefallenen Cu S-Mengen wurden filtriert, mit H_2S haltiger $^1/_{10}$ n. H Cl und dann mit reinem H_2S Wasser ausgewaschen und nach der Röst-Methode bestimmt. Die gefundenen Werte wurden halbiert und diese Mittelwerte in die beiliegende Tabelle eingetragen.

Die folgenden Versuche wurden wieder je paarweise ausgeführt.

Fällungen aus 3fach n. H Cl Lösung.

Fällungstemperatur = 50°.

Versuch 35. **Versuch 36.**

Gleich nach Beginn des Einleitens von H_2S erscheint ein schwarzbrauner dichter Niederschlag, welcher nach einigen Minuten dunkelgrün, darauf rotbraun und endlich schwarz wird. Der anfangs grobflockige Niederschlag wird später feinkörnig und lässt sich gut filtrieren. Die Filtrate waren vollständig klar und farblos und erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Cu-frei.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 37. **Versuch 38.**

Bei den Fällungen traten die gleichen Erscheinungen auf wie vorher. Die Filtrate waren ebenfalls klar und farblos und Cu-frei.

Fällungstemperatur = 70°.

Versuch 39. **Versuch 40.**

Fällungserscheinungen wie vorher. In den vereinigten Filtraten blieben 0,3 mg Cu O gelöst.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 41. **Versuch 42.**

Fällungserscheinungen wie vorher. Die Filtrate enthielten noch Cu in Lösung und zwar zusammen 0,7 mg Cu O.

Fällungstemperatur = 90°.

Versuch 43. **Versuch 44.**

Bei Beginn des Einleitens von H_2S starke Schwefelausscheidung (infolge Reduktion); nach etwa 5 Minuten erscheint ein schwarzer Niederschlag, welcher sich allmählich am Boden absetzt und gut filtrierbar war. Die in den vereinigten Filtraten in Lösung gebliebenen Cu-Mengen betrugen 1,2 mg Cu O.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 45. **Versuch 46.**

Nach Einleiten von H_2S tritt, wie vorher, starke Schwefelausscheidung ein. Nach etwa 3 Minuten trübt sich die Lösung und nach weiteren 2 Minuten erscheint ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher bald schwarz wird. Die in den Filtraten in Lösung gebliebene Cu-Menge betrug 14,0 mg Cu O.

Fällungen aus 4fach n. H Cl Lösung.

Fällungstemperatur = 50°.

Versuch 47. **Versuch 48.**

Anfangs tritt starke Schwefelausscheidung ein, bald darauf erscheint eine schmutzig grüne Trübung, welche nach einiger Zeit rotbraun und endlich schwarz wird. Die Filtrate, die vollständig klar und farblos waren, wurden wieder vereinigt und auf Cu geprüft. Die in Lösung gebliebene Cu-Menge betrug zusammen 0,2 mg Cu O.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 49. **Versuch 50.**

Fällungserscheinungen wie vorher. Die in den Filtraten in Lösung gebliebenen Cu-Mengen betrugen 0,4 mg Cu O.

Fällungstemperatur = 70°.

Versuch 51. **Versuch 52.**

Fällungserscheinungen wie vorher. In den Filtraten blieben 0,5 mg Cu O in Lösung.

Fällungstemperatur = 80°.

Die Schwefelausscheidung hält hier länger an als bei den vorigen Versuchen. Darauf treten die bekannten Fällungserscheinungen ein. In den vereinigten Filtraten blieben 1,1 mg Cu O in Lösung.

Fällungstemperatur = 90°.

Versuch 53. **Versuch 54.**

Die Schwefelausscheidung dauert 4 bis 6 Minuten an. Die darauffolgenden Fällungserscheinungen sind die gleichen wie vorher. In den vereinigten Filtraten blieben 2,3 mg Cu O in Lösung.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 55. **Versuch 56.**

5 bis 7 Minuten lang starke Schwefelausscheidung und dicht grüne Trübung. Letztere wird allmählich heller, worauf plötzlich ein schwarzer Niederschlag entsteht, welcher sich in der Folge zum grössten Teil am Boden absetzt. Die in den vereinigten Filtraten gebliebenen Cu-Mengen betrugen 50,7 mg Cu O.

Fällungen aus 2fach n. H Cl Lösung.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 57. **Versuch 58.**

(Fällungen unter 80° aus 2fach n. H Cl Lösungen wurden nicht durchgeführt, da nach den vorhergehenden Versuchen zu erwarten war, dass hierbei die Fällung des Cu vollständig ist.) Die Niederschläge erscheinen gleich beim Einleiten von H_2S, sie sind anfangs schmutzig grün und werden nach etwa 5 Minuten tiefschwarz. Die Filtrate waren vollständig klar und farblos und erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Cu-frei.

Fällungstemperatur = 90°.

Versuch 59. **Versuch 60.**

Fällungserscheinungen wie vorher. Auch die Filtrate waren frei von Cu.

Fällungen bei Siedetemperatur.

Versuch 61. **Versuch 62.**

Fällungserscheinungen wie vorher. Die in den vereinigten Filtraten in Lösung gebliebenen Cu-Mengen betrugen 1,3 mg Cu O.

Fällung aus 1fach n. H Cl Lösung bei Siedetemperatur.

Gleich nach dem Einleiten von H_2S erscheint ein schmutzig grüner Niederschlag, welcher bald braun und endlich schwarz wird. Die Filtrate waren klar und farblos. Sie enthielten bei näherer Untersuchung kein Cu in Lösung.

Versuche 63—81.

Zur Vervollständigung der Tabelle wurden im Folgenden noch Einzelversuche bei 5fach und 6fach n. H Cl Konzentration und Temperaturen von 20 bis 100° ausgeführt. Da bei den Fällungen in diesen beiden Versuchsreihen keine besonders erwähnenswerten Erscheinungen auftraten, so beschränke ich mich darauf, nur die jeweils in Lösung gebliebenen Cu-Mengen anzuführen.

Bei den Fällungen aus 5fach n. H Cl Konzentration blieben in den Filtraten folgende Cu-Mengen in Lösung:

Bei der Fällungstemperatur von 20° : 0,2 mg Cu O
» » » » 30° : 0,3 » »
» » » » 40° : 0,3 » »
» » » » 50° : 0,5 » »
» » » » 60° : 0,9 » »
» » » » 70° : 1,5 » »
» » » » 80° : 2,7 » »
» » » » 90° : 6,9 » »
» » » » 100° : 47,6 » »

Bei den Fällungen aus 6fach n. H Cl Konzentration blieben in den Filtraten folgende Cu-Mengen in Lösung:

Bei der Fällungstemperatur von 20° : 0,5 mg Cu O
» » » » 30° : 1,0 » »
» » » » 40° : 4,3 » »

Bei der Fällungstemperatur von 50° : 5,1 mg Cu O
» » » » 60° : 16,3 » »
» » » » 70° : 37,0 » »
» » » » 80° : 52,9 » »
» » » » 90° : 182,4 » »

Bei 100° bleibt fast alles Cu gelöst.

Alle bisher gefundenen Werte wurden in untenstehende Tabelle eingetragen.

Tabelle 1.

Die von 1—4fach n. H Cl-Konzentration eingetragenen Zahlen bilden die Mittelwerte der Cu-Mengen, die im Filtrate von je zwei Parallelversuchen gelöst blieben. Die bei 5 und 6fach n. H Cl-Konzentration eingetragenen Zahlen stammen aus je 1 Versuch. Konst. Volumen = 100 ccm.

	Fällungstemperatur.								
Konzentration bezüglich H Cl	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	Siedetemp.
1fach n.									
2fach n.									0,6
3fach n.						0,1	0,4	0,6	7,0
4fach n.				0,2	0,2	0,3	0,6	1,1	25,3
5fach n.	0,2	0,3	0,3	0,5	0,9	1,5	2,7	6,9	47,6
6fach n.	0,5	1,0	4,3	5,1	16,3	37,0	52,9	182,4	Fast alles Cu bleibt in Lösung

Aus der vorliegenden Tabelle ist ersichtlich,

1. dass die Fällungen des Cu durch H_2S aus 2fach n. H Cl-Lösung bei Temperaturen bis zu 90° quantitativ verlaufen unter den oben gewählten Bedingungen; erst bei Siedetemperatur bleibt eine kleine Menge (0,6 mg Cu O) in Lösung.

2. Dass bei 3fach n. salzsaurer Lösung noch bis 60° die Fällung des Kupfers vollständig ist, bei 4fach n. H Cl Konzentration noch bis 40°.

3. Bei 5 und 6fach n. H Cl-Konzentration bleibt bereits bei allen angewendeten Temperaturen Cu in Lösung.

Für stärkere als 6fach n. Salzsäure wurde die Untersuchung nicht weitergeführt, weil solche Säure beim Erhitzen ihre Konzentration ändert und weil diesem Falle auch keine praktische Bedeutung beizulegen ist, höchstens insofern, als sich eine Trennung voraussehen lässt, bei welcher sämtliches Cu in Lösung bleibt. So können beispielsweise bei 6fach n. H Cl-Konzentration und 90° konstanter Temperater 123 mg Cu entsprechend 150 mg Cu O nicht mehr gefällt werden, während wir z. B. Arsen bei dieser Konzentration noch vollständig ausfällen können. Doch brauchen diese Fälle für den Zweck unserer Arbeit nicht weiter ins Auge gefasst zu werden.

II. Teil.

Ueber Fällungen von Blei.

Kontrollmaterial.

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurde reinstes Bleiacetat, bezogen von Merck in Darmstadt, verwendet. Das Salz wurde zunächst umkristallisiert, zur Herstellung einer Normal-Lösung davon 189,51 g genau abgewogen und in einem Literkolben bei 15° unter Zusatz von freier Essigsäure gelöst. Die Menge der Essigsäure war so bemessen, dass die fertige Lösung $^1/_{10}$ n. sauer war; der Zusatz der Säure war geboten, da sich beim Auflösen des Salzes in Wasser etwas basisches Acetat abschied und die Flüssigkeit trübte. Gleichzeitig sollte dadurch die spätere Abscheidung von basischem Acetat verhindert werden. Das **spez. Gewicht** dieser Lösung wurde auf Grund von zwei Bestimmungen mittelst des Pyknometers bei 15° zu 1,1163 und 1,1165, Mittelwert = 1,1164 gefunden.

Bestimmung des Pb-Gehaltes der Lösung.

Zur genauen Gehaltsbestimmung der Lösung wurden fünf Versuche angestellt. Je 10 ccm wurden genau abgewogen, in einer Porzellanschale mit 6fach n. H Cl das Pb als Chlorid gefällt, auf dem Wasserbad zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit heissem Wasser vollständig in Lösung gebracht und daraus das Pb mittels konzentrierter $H_2S\,O_4$ gefällt und als Sulfat bestimmt. Die fünf Versuche ergaben folgende Resultate:

1. Versuch: 1,1132 g Pb O auf 10 ccm reduziert = 1,1130 g Pb O
2. » 1,1117 » » » 10 » » = 1,1128 » »
3. » 1,1148 » » » 10 » » = 1,1136 » »
4. » 1,1129 » » » 10 » » = 1,1130 » »
5. » 1,1124 » » » 10 » » = 1,1128 » »

Als Mittelwert wurde 1,1130 g Pb O angenommen.

Füllungen von Blei aus salzsauren Lösungen durch H_2S.

Bei der Fällung des Pb aus salzsauren Lösungen durch H_2S ist der Umstand von Wichtigkeit, dass auch mit der Unlöslichkeit des Pb Cl_2 gerechnet werden muss, wodurch eine Zweiteilung des zu lösenden Problems erforderlich wird, die darin besteht:

1. Jene Konzentrations- und Temperaturbedingungen zu ermitteln, unter denen Pb Cl_2 vollständig in Lösung erhalten werden kann,

2. Das Verhalten solcher Lösungen zu H_2S bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen bezüglich H Cl zu untersuchen.

Ueber die Löslichkeit von Pb Cl_2 in Wasser und in H Cl gibt Aufschluss eine Tabelle von Ditte[1]), die aber wegen ihrer mangelhaften systematischen Durchführung und Lückenhaftigkeit für die vorliegende Arbeit kaum in Betracht gezogen werden konnte. In einer anderen Tabelle von Corter Bell[2]) ist zwar eine systematische Aenderung in der Konzentration der H Cl durchgeführt, jedoch keine Rücksicht genommen auf die Temperatur.

Ich war daher gezwungen, selbständig Versuche über die Löslichkeit des Pb Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen und H Cl-Konzentrationen anzustellen. Damit kombinierte ich gleich die zweite Aufgabe: Um nämlich das Verhalten solcher salzsaurer Lösungen von Pb Cl_2 gegen H_2S kennen zu lernen, wurde bei allen Versuchen gleichzeitig H_2S eingeleitet und zwar angefangen von der Temperatur, bei welcher sämtliches Pb Cl_2 eben in Lösung ging bis herunter zu 10^0 (unter Eiskühlung). Die bei 10^0 noch in Lösung gebliebenen Pb-Mengen wurden so gut wie möglich quantitativ bestimmt durch Eindampfen des Filtrats zur Trockne, Aufnahmen des Rückstandes mit heissem Wasser und Fällen des Pb mit konz. Schwefelsäure. Die gefundenen Zahlen wurden in einer Tabelle niedergelegt.

---

[1]) Compt. rend. Bd. **92**, S. 718.

2) Journ. f. pr. Chemie, Bd. **105**, S. 188 und Journ. Chem. Soc. (2) **6**, S. 350.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen soll über die einzelnen Versuche selbst im Folgenden referiert werden.

Vorversuche zur Orientierung über die Löslichkeit von $PbCl_2$ und das Verhalten der Lösungen zu H_2S.

Die folgenden Versuche wurden mit $^1/_{10}$, $^1/_{20}$ und $^1/_{50}$ n /Pb-Lösung angestellt und die Konzentration bezüglich H Cl von 1 fach n. bis 6 fach n. variiert. Die Sättigung mit H_2S dauerte so lange, bis die Temperatur von 10^0 erreicht war.

Versuche mit $^1/_{10}$ n. Pb-Lösung.

Konstantes Volumen = 100 ccm; Pb-Gehalt = 1,5150 g $PbSO_4$
= 1,3887 g $PbCl_2$

Versuch 82: H Cl-Konzentration = 1 fach n.

Bei gewöhnlicher Temperatur von 18^0 ein ziemlich bedeutender Niederschlag von $PbCl_2$, der sich beim Erhitzen auf 100^0 nicht vollständig löst. Beim Einleiten von H_2S bis zum Erkalten wird die Niederschlagsmenge mit zunehmender Abkühlung immer grösser. Unter 60^0 färbt sich der Niederschlag an der Oberfläche schmutziggrau infolge Abscheidung von Pb S. Bei 50^0 ist der Niederschlag bereits grauschwarz, aber nur oberflächlich, während die unteren Schichten noch mehr oder weniger verändert sind. Die Menge des bis 10^0 in Lösung gebliebenen Pb wurde als Sulfat bestimmt und in Chlorid umgerechnet. Sie betrug 0,0008 g $PbCl_2$.

Versuch 83: H Cl-Konzentration = 2 fach n.

Bei gewöhnlicher Temperatur wieder ein voluminöser Niederschlag von $PbCl_2$, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit auf 100^0 noch nicht vollständig löst. Beim Abkühlen und gleichzeitigem Einleiten von H_2S wird die weisse Farbe des Niederschlages nicht verändert; nur über der Flüssigkeit an der Becherglaswand sind einige schwarze Stellen zu bemerken. Die Menge des bis 10^0 in Lösung gebliebenen Pb betrug 73,9 mg $PbCl_2$.

Versuch 84: H Cl-Konzentration = 3fach n.

Der Pb Cl_2-Niederschlag löst sich bei etwa 100° vollständig auf, nur an der Oberfläche der Flüssigkeit ist noch eine feine weisse Haut zu bemerken. Die Lösung bleibt beim Abkühlen und Einleiten von H_2S klar und farblos bis 90°; unter 90° beginnt Pb Cl_2 wieder auszufallen, anfangs nur in einzelnen Körnchen, die sich aber mit abnehmender Temperatur schnell vermehren. Die Farbe des Niederschlages bleibt bis zur Endtemperatur von 10° rein weiss. Die Menge des bis 10° in Lösung gebliebenen Pb betrug 131,9 mg Pb Cl_2.

Versuch 85: H Cl-Konzentration = 4fach n.

Der Pb Cl_2-Niederschlag löst sich zwischen 90 und 95° vollständig auf. Die Lösung bleibt bis 80° klar, dann erscheinen einzelne Pb Cl_2 Blättchen Bei 70° ist bereits ein deutlicher Niederschlag vorhanden, dessen Menge mit abnehmder Temperatur grösser wird. Die weisse Farbe desselben bleibt unverändert. Die Menge des bis 10° in Lösung gebliebenen Pb betrug 229,8 mg Pb Cl_2.

Versuch 86: H Cl-Konzentration = 5fach n.

Die bei gewöhnlicher Temperatur ausgefallene Menge des Pb Cl_2 ist schon merklich geringer als bei den früheren Versuchen. Zwischen 73 und 80° tritt vollständige Lösung ein. Beim Abkühlen und gleichzeitigen Einleiten von H_2S erscheint bei 62° wieder der Pb Cl_2-Niederschlag. Die weisse Farbe desselben bleibt unverändert. Die Menge des bis 10° in Lösung gebliebenen Pb betrug 489,5 mg Pb Cl_2.

Versuch 87: H Cl-Konzentration = 6fach n.

Der bei gewöhnlicher Temperatur ausgefallene Pb Cl_2-Niederschlag bildet nach dem Absitzen nur mehr einen dünnen Bodensatz. Zwischen 60 und 65° tritt vollständige Lösung ein. Die Ausscheidung von Pb Cl_2 beginnt erst wieder zwischen 50 und 45°. Die Farbe des Niederschlages bleibt rein weiss bis zur Endtemperatur. Die Menge des bis 10° in Lösung gebliebenen Pb betrug 575,8 mg Pb Cl_2.

Versuche mit $^1/_{20}$ n. Pb-Lösung.

Konstantes Volumen = 100 ccm; Pb-Gehalt = 0,7575 g $PbSO_4$
= 0,6944 g $PbCl_2$

Versuch 88: H Cl-Konzentration = 1fach n.

Das bei gewöhnlicher Temperatur gefällte $PbCl_2$ löst sich zwischen 90 und 95° vollständig auf. Die Lösung bleibt beim Abkühlen und gleichzeitigen Einleiten von H_2S klar bis 75°. Unter dieser Temperatnr beginnt die Ausscheidung von $PbCl_2$. Bei 50° färbt sich der weisse Niederschlag oberflächlich schmutzig grau und wird bei weiterem Abkühlen schwarz. Die Menge des bis 10° in Lösung gebliebencn Pb betrug 5,0 mg $PbCl_2$.

Versuch 89: H Cl-Konzentration = 2fach n.

Der $PbCl_2$-Niederschag löst sich zwischen 80 und 85° vollständig auf. Beim Abkühlen und gleichzeitigen Einleiten von H_2S bleibt die Lösung bis 70° klar. Unter dieser Temperatur beginnt die Wiederausfällung von $PbCl_2$. Die Farbe des Niederschlages bleibt konstant rein weiss. Die Menge des bis 10° in Lösung gebliebenen Pb betrug 94,8 mg $PbCl_2$.

Versuch 90: H Cl-Konzentration = 3fach n.

Der $PbCl_2$-Niederschlag löst sich zwischen 72 und 76° auf. Die Wiederausfällung desselben beginnt zwischen 65 and 60°. Die Menge des bis 10° in Lösung gebliebenen Pb betrug 158,8 mg $PbCl_2$.

Versuch 91: H Cl-Konzentration = 4fach n.

Der $PbCl_2$-Niederschlag löst sich zwischen 60 und 65° auf. Die Lösung bleibt bis 50° vollständig klar. Unter dieser Temperatur beginnt die Wiederausfällung von $PbCl_2$, dessen Farbe konstant rein weiss bleibt. Die bis 10° in Lösung gebliebene Menge des Pb betrug 318,1 mg $PbCl_2$.

Versuch 92: H Cl-Konzentration = 5fach n.

Der $PbCl_2$-Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur bildet nur noch eine dünne weisse Decke am Boden des

Becherglasses; er löst sich zwischen 45 und 50° vollständig auf. Die Wiederausfällung von $PbCl_2$ beginnt zwischen 30 und 25°. Die Menge des bis 10° in Lösung gebliebenen Pb betrug 586,5 mg $PbCl_2$.

Versuch 93: H Cl-Konzentration = 6fach n.

Der bei gewöhnlicher Temperatur anfänglich entstandene $PbCl_2$-Niederschlag löst sich nach einigem Umrühren schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig auf. Beim Abkühlen auf 10° und gleichzeitigem Einleiten von H_2S fällt kein $PbCl_2$ mehr aus. Es bleibt somit die ganze Pb-Menge = 694,4 mg $PbCl_2$ in Lösung.

Versuche mit $^1/_{50}$ n. Pb-Lösung.

Konstantes Volumen 100 ccm; Pb-Gehalt = 0,3030 g $PbSO_4$
= 0,2777 g $PbCl_2$

Versuch 94: H Cl-Konzentration = 1fach n.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich ein fein verteilter Niederschlag bestehend aus sehr feinen seidenglänzenden weissen $PbCl_2$-Nadeln. Dieselben lösen sich erst zwischen 60 und 65° auf. Beim Abkühlen und gleichzeitigen Einleiten von H_2S beginnt zwischen 50 und 40° ein körniges schwarzgraues Gemisch von PbS und $PbCl_2$ auszufallen. Die Menge des bis 10° in Lösung gebliebenen Pb betrug 8,7 mg $PbCl_2$.

Versuch 95: H Cl-Konzentration = 2fach n.

Bei gewöhnlicher Temperatur wieder ein ganz fein verteilter Niederschlag von der gleichen Beschaffenheit wie oben. Er löst sich zwischen 55 und 60° vollständig auf. Zwischen 40 und 35° beginnt die Wiederausfällung von $PbCl_2$, dessen Farbe diesmal wieder konstant weiss bleibt. Die Menge des bis 10° in Lösung gebliebenen Pb betrug 103,9 mg $PbCl_2$.

Versuch 96: H Cl-Konzentration = 3fach n.

Der $PbCl_2$-Niederschlag löst sich zwischen 47 und 52° vollständig auf. Die Wiederausfällung von $PbCl_2$ be-

ginnt erst bei etwa 25°. Die Farbe des Niederschlages ist rein weiss. Die Menge des bis 10° in Lösung gebliebenen Pb betrug 161,6 mg Pb Cl_2.

Versuch 97: H Cl.-Konzentration = 4fach n.

Der bei gewöhlicher Temperatur anfänglich entstandene Pb Cl_2-Niederschlag löst sich nach einigem Stehen und Umrühren vollständig auf. Die Lösung wurde beim Abkühlen auf 10° und gleichzeitigem Einleiten von H_2S nicht verändert. Die Menge des bis 10° in Lösung gebliebenen Pb betrug 277,7 mg Pb Cl_2.

Aus den vorhergehenden Versuchen ist Folgendes ersichtlich:

1. dass in einer $^1/_{10}$ n. Pb-Lösung auch bei Siedetemperatur in einfach- und zweifach-n. salzsaurer Lösung eine vollständige Lösung des gefällten Pb Cl_2 nicht mehr erzielt werden kann. Erst bei drei-, vier-, fünf- und sechsfach n. H Cl-Konzentration geht das $^1/_{10}$ n. Pb-Gewicht bei Temperaturen unter 100° noch vollständig in Lösung, ebenso in $^1/_{20}$ und $^1/_{50}$ n. Pb-Lösungen.

2. dass das Wiederausfällen des Pb Cl_2 beim Abkühlen und gleichzeitigem Einleiten von H_2S bei allen Versuchen im Durchschnitt um 10 bis 15° unter jener Temperatur beginnt, bei welcher sich der Niederschlag gelöst hat. Bei einer $^1/_{20}$ n. Pb.-Lösung bleibt in 6fach n. Konzentration bei 100° sämtliches Pb. in Lösung. Das gleiche gilt bei einer $^1/_{50}$ n. Pb-Lösung in 4fach, 5fach und 6fach n. salzsauren Lösungen und bei Temperaturen bis herab zu 10°.

3. dass eine Ausscheidung von Pb S neben Pb Cl_2 nur bei einfach n. salzsaurer Konzentration zwischen 50 und 10° stattfindet.

4. dass die bei 10° ausgefallenen bezw. in Lösung gebliebenen Pb-Mengen deutlich eine progressive Ab- bezw. Zunahme bei steigender Konzentration des H Cl erkennen lassen.

Für Trennungen von Pb und Cu, wie sie im Folgenden ausgeführt werden sollen, können, vorausgesetzt,

dass die Fällungen nur bei vollständiger Lösung des Pb Cl_2 stattfindeu sollen, nach vorstehenden Ergebnissen nur folgende Fälle in Betracht kommen:

1. Für eine $^1/_{10}$ n. Lösung
   bei 3fach n. H Cl-Konz. über 85° konst. Temperatur,
   » 4 » » » » 78° » »
   » 5 » » » » 62° » »
   » 6 » » » » 50° » »
2. Für eine $^1/_{20}$ n. Lösung
   bei 1fach n. H Cl-Konz. über 75° konst. Temperatur,
   » 2 » » » » 70° » »
   » 3 » » » » 65° » »
   » 4 » » » » 50° » »
   » 5 » » » » 25° » »
   » 6 » » » » 10° » »
3. Für eine $^1/_{50}$ n. Lösung
   bei 1fach n. H Cl-Konz. über 50° konst. Temperatur,
   » 2 » » » » 35° » »
   » 3 » » » » 25° » »
   » 4—6 » » » » 10° » »

Ob für die jenseits der angegebenen Grenzen liegende Region noch weitere Konzentrations- und Temperatureinschränkungen berücksichtigt werden müssen, darüber Aufschluss zu geben, ist Aufgabe des Folgenden.

Fällungen aus $^1/_{50}$ n. Pb-Lösung durch H_2S unter Aenderung der Konzentration der H Cl und der Temperatur.

Aus den Versuchen des vorhergehenden Kapitels bestätigt sich die Tatsache

1. dass Pb S zu den leichtlöslichen Metallsulfiden zu zählen ist; in keinem der berücksichtigten Fälle konnte oberhalb 1fach n. H Cl-Konzentration Pb als Sulfid gefällt werden und bei der bezeichneten Konzentration auch nur bei Temperaturen unter 50°, wobei überdies das Sulfid noch mit grossen Mengen von Chlorid vermischt war.

2. Dass mit vermindertem H Cl-Gehalt auch die Unlöslichkeit des Pb Cl_2 ansteigt. Es kann daher auch von

einer Verminderung der H Cl-Konzentration keine Verbesserung der Fällungsmöglichkeiten erwartet werden, wenigstens nicht bei höher konzentrierten Pb-Lösungen.

Nach meinen Versuchen eignet sich erst eine $^1/_{50}$ n. Pb-Lösung zur Fällung mit H_2S, da hier die störenden Einwirkungen der Pb Cl_2-Ausscheidungen auf ganz geringe Konzentrations- und Temperaturgrenzen beschränkt sind, wie aus der Tabelle weiter unten ersichtlich ist.

Ich habe nun $^1/_{50}$ n. Pb-Lösung unter systematischer Aenderung der Temperatur von 20 bis 100° und von 0fach bis 2fach n. H Cl-Konzentration je 30 Minuten lang mit H_2S gesättigt und diejenigen Pb-Mengen bestimmt, die gefällt wurden bezw. in Lösung blieben. Ich verfuhr dabei in der Weise, dass ich nur kleinere ausgefallene Pb S-Mengen direkt bestimmte und zwar durch Auflösen derselben mit H Cl, Eindampfen der Lösung zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes mit heissem Wasser und Fällen mit konz. H_2SO_4; bei grösseren ausgefallenen Sulfidmengen dagegen bestimmte ich immer die im Filtrat in Lösung gebliebenen Pb-Mengen durch Eindampfen des Filtrates zur Trockne etc. wie oben.

Da als Kontrollmaterial eine Acetatlösung vorlag, die Untersuchungen aber mit Chloridlösungen vorgenommen werden sollten, war bei jedem der folgenden Versuche die Umwandlung des Acetats in Chlorid notwendig. Dies geschah durch zweimaliges Eindampfen der zur Verwendung kommenden Pb-Acetatlösungen mit 6fach n. H Cl. Der Rückstand wurde mit der zu den Fällungen jeweils nötigen Menge heissen Wassers aufgenommen und nach Zusatz der erforderlichen Menge H Cl in die klare Lösung 30 Minuten lang H_2S eingeleitet.

Fällungen aus 0fach n. H Cl-Konzentration.

Die wässerigen Lösungen des Pb Cl_2 reagierten stets sauer, was durch eine Dissociation des Pb Cl_2 zu erklären ist.[1])

[1]) Zeitschr. f. unorgan. Chemie. Bd. **26**, 129 und Journ. f. pr. Chemie. Bd. **105**, 188.

Konstantes Volumen = 100 ccm; Einleitungsdauer von H_2S = 30 Minuten.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 98. **Versuch 99.**

Gleich zu Beginn des Einleitens von H_2S eine dichte tiefdunkelbraune Trübung. Nach einigen Minuten scheidet sich ein schwarzer flockiger Niederschlag aus, welcher bei weiterem Einleiten sich in feinere Flocken zerteilt. Die Filtrate waren vollständig klar und farblos und erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Pb-frei.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 100. **Versuch 101.**

Fällungserscheinungen im allgemeinen wie oben. Die Filtrate waren wieder klar und farblos und enthielten kein Pb.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 102. **Versuch 103.**

Fällungserscheinungen wie oben. Auch die Filtrate dieser Versuche erwiesen sich als Pb-frei.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 104. **Versuch 105.**

Bei der Fällung mit H_2S traten im allgemeinen die gleichen Erscheinungen auf wie vorher, nur waren diesmal die Niederschläge am Schluss des Einleitens von H_2S viel feinkörniger als früher und liessen sich schnell und leicht filtrieren. Die Filtrate waren wieder vollständig klar und farblos und Pb-frei.

Fällungstemperatur = 100°.

Versuch 106. **Versuch 107.**

Es erscheint sofort ein graubrauner Niederschlag, welcher rasch schwarz wird. Nach etwa 10 Minuten scheiden sich schwarze grobe Flocken ab, welche sich bei weiterem Einleiten von H_2S in feinere Körner zerteilen. Die Filtrate waren klar und farblos und Pb-frei.

Fällungen aus $^1/_{10}$ n. H Cl-Konzentration.

Konstantes Volumen = 100 ccm: Einleitungsdauer von H_2S = 30 Minuten.

Fällungstemperatur = 20°.

Versuch 108. **Versuch 109.**

Gleich zu Beginn des Einleitens von H_2S erscheint ein dichter roter Niederschlag (Bleisulfochlorid), welcher rasch braun und dann schwarz wird. Nach einigen Minuten scheiden sich grössere Flocken ab, welche sich bei weiterem Einleiten in kleinere Körner zerteilen, die sich grösstenteils am Boden absetzen. Nach 30 Minuten war der Niederschlag gleichmässig feinkörnig und liess sich gut filtrieren. Beide Filtrate waren klar und farblos. Bei der näheren Untersuchung nach der obigen Methode erwiesen sie sich als Pb-frei.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 110. **Versuch 111.**

Zu Beginn des Einleitens von H_2S dicht grauschwarze Trübung; nach etwa 10 Minuten erscheint ein feinkörniger Niederschlag, welcher sich grösstenteils am Boden absetzt. Die Filtrate waren klar und farblos. Sie wurden wie vorher untersucht und erwiesen sich als Pb-frei.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 112. **Versuch 113.**

Fällungserscheinungen im allgemeinen wie vorher. Die Filtrate erwiesen sich auch diesmal bei näherer Untersuchung als Pb-frei.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 114. **Versuch 115.**

Bei der Fällung traten im allgemeinen die gleichen Erscheinungen auf wie vorher. Die klaren und farblosen Filtrate wurden in der üblichen Weise untersucht und erwiesen sich diesmal als Pb-haltig. Die Menge des in Lösung gebliebenen Pb entsprach 0,6 mg bezw. 0,2 mg $PbSO_4$.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 116. **Versuch 117.**

Zu Beginn des Einleitens von H_2S erscheint eine graue Trübung, welche erst nach einigen Sekunden dichter wird und sich nach und nach in einen feinkörnigen Niederschlag zerteilt. Die Filtrate wurden wie oben untersucht.

Die in Lösung gebliebenen Pb-Mengen entsprachen 6,0 mg bezw. 4,9 mg $PbSO_4$.

Fällungen aus $^1/_4$ n. H Cl-Konzentration.

Konstantes Volumen = 100 ccm; Einleitungsdauer von H_2S = 30 Minuten.

Der bei Zusatz der berechneten Menge H Cl ausgefallene $PbCl_2$ Niederschlag löste sich bei 20° nicht mehr auf, daher kommt dieser Fall für die folgenden Fällungen nicht mehr in Betracht.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 118. **Versuch 119.**

Gleich bei Beginn des Einleitens von H_2S erscheint ein zinnoberroter Niederschlag, welcher schnell grau und dann schwarz wird. Nach 30 Minuten hatte sich derselbe grösstenteils in feinkörnigem Zustand am Boden abgesetzt und liess sich leicht und schnell filtrieren. Die Filtrate waren klar und farblos und erwiesen sich bei weiteren Untersuchungen als Pb-frei.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 120. **Versuch 121.**

Die anfänglich aufgetretene graue Trübung zerteilt sich in der Folge in einen äusserst feinkörnigen Niederschlag, welcher sich nach 30 Minuten fast ganz zu Boden gesetzt hatte. Die Filtrate waren vollständig klar und farblos und erwiesen sich als Pb-frei.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 122. **Versuch 123.**

Fällungserscheinungen im allgemeinen wie vorher. Die Filtrate erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Pb-haltig. Die Menge des in Lösung gebliebenen Pb entsprach 4,4 mg bezw. 3,5 mg $PbSO_4$.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 124. **Versuch 125.**

Die Lösungen blieben zu Beginn des Einleitens von H_2S vollständig klar und farblos. Erst bei Nachgiessen von siedend heissem Wasser nach 3 Minuten entstand

plötzlich eine dichte schwarzgraue Trübung, welche sich bei weiterem Einleiten von H_2S in einen feinkörnigen Niederschlag zerteilte. Die Filtrate erwiesen sich als ziemlich stark Pb-haltig; die Menge des gelösten Pb entsprach 58,7 mg und 60,3 mg $PbSO_4$.

Fällungen aus $^1/_2$ n. H Cl-Konzentration.

Konstantes Volumen = 100 ccm: Einleitungsdauer von H_2S = 30 Minuten.

Der bei Zusatz der berechneten Menge H Cl ausgefallene $PbCl_2$ Niederschlag löste sich bei öfterem Umrühren erst bei 50° auf und konnte nun auf 40° abgekühlt werden, ohne dass sich $PbCl_2$ wieder ausschied.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 126. **Versuch 127.**

Die sofort auftretende Trübung ist anfangs zinnoberrot, erhält bald einen Stich ins graue, färbt sich dann grauschwarz und endlich tiefschwarz. Bei weiterem Einleiten von H_2S bildet sich ein sehr feinkörniger Niederschlag, welcher sich zum grössten Teil am Boden absetzt und sich leicht filtrieren lässt. Die Filtrate erwiesen sich als Pb-frei.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 128. **Versuch 129.**

Die Flüssigkeiten bleiben einige Sekunden klar; hierauf treten die gleichen Erscheinungen auf wie vorher. Die Filtrate waren klar und farblos und enthielten noch Pb in Lösung. Die Mengen desselben entsprachen 6,6 mg bezw. 5,9 mg $PbSO_4$.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 130. **Versuch 131**

Die Flüssigkeiten bleiben 1 bis 2 Minuten vollständig klar, dann treten dieselben Fällungserscheinungen auf wie vorher. Die Filtrate waren klar und farblos und erwiesen sich bei näherer Untersuchung als stark Pb-haltig. Die Mengen des in Lösung gebliebenen Pb entsprachen 61,3 mg bezw. 63,4 mg $PbSO_4$.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 132. **Versuch 133.**

Die Lösungen bleiben während des ganzen Einleitens von H_2S (30 Minuten) klar und farblos. Es bleibt somit alles Pb in Lösung (= 0,303 g $PbSO_4$).

Fällungen aus $^3/_4$ n. H Cl-Konzentration.

Konstantes Volumen = 100 ccm; Einleitungsdauer von H_2S = 30 Minuten.

Da der bei Zusatz der berechneten Menge H Cl ausgefallene $PbCl_2$ Niederschlag bei 20° wieder nicht vollständig in Lösung ging, so wurde auch diesmal gleich mit der Fällung bei 40° begonnen.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 134. **Versuch 135.**

Die Lösungen bleiben etwa 3 Minuten klar und farblos, dann erscheinen am Boden einzelne grauschwarze Körnchen von Pb S. Bei weiterem Einleiten von H_2S wurde der Niederschlag dichter und setzte sich bis zum Schlusse fast ganz am Boden ab. Die Filtrate waren klar und farblos und enthielten noch Pb in Lösung. Die Menge desselben entsprach 2,0 mg bezw. 3,2 mg $PbSO_4$.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 136. **Versuch 137.**

Bei der Fällung treten im allgemeinen die gleichen Erscheinungen auf wie vorher. Die Filtrate waren wieder klar und farblos, die darin gelösten Pb-Mengen entsprachen 43,5 bezw. 45,1 mg $PbSO_4$.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 138. **Versuch 139.**

Die Lösungen bleiben 8 bis 10 Minuten vollständig klar und farblos. Erst nach 10 Minuten tritt eine schwarzgraue Trübung auf, welche sich bei weiterem Einleiten in einen feinkörnigen Niederschlag zerteilt. Die Filtrate waren wieder klar und farblos; die gelösten Pb-Mengen betrugen 198,8 bezw. 191,3 mg $PbSO_4$. (Bei diesen beiden Versuchen wurden die ausgefallenen Pb S-Mengen direkt, wie oben

erwähnt, bestimmt und daraus die in Lösung gebliebenen Pb-Mengen berechnet.)

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 140. **Versuch 141.**

Die Lösungen bleiben während des ganzen Einleitens von H_2S vollständig klar und farblos; auch beim Nachgiessen von siedend heissem Wasser trat nicht die geringste Trübung auf. Es blieb somit bei dieser Temperatur alles Pb in Lösung.

Fällungen aus 1fach n. H Cl-Konzentration.

Konstantes Volumen = 100 ccm; Einleitungsdauer von H_2S = 30 Minuten.

Der bei 20° ausgefallene Pb Cl_2 Niederschlag löst sich erst beim Erhitzen auf 60 bis 65°. Die Lösung kann dann auf 40° abgekühlt werden, ohne dass eine Wiederausfällung von Pb Cl_2 stattfindet.

Fällungstemperatur = 40°.

Versuch 142. **Versuch 143.**

Gleich zu Beginn des Einleitens erschien eine rote Trübung. Gleichzeitig schieden sich einzelne weisse Körnchen von Pb Cl_2 aus, welche fein verteilt in der Flüssigkeit herumschwammen. Schwarz gefärbt war nur das Ende des Einleitungsrohres. Nach 5 Minuten erhielt die anfänglich rötliche Trübung einen Stich ins graue Bei weiterem Einleiten setzte sich am Boden ein geringer dunkelgrauer Niederschlag ab, während die überstehende Flüssigkeit immer noch rötlich getrübt war. Auch die Filtrate zeigten diese Trübung und erwiesen sich bei näherer Untersuchung als stark Pb-haltig. Die Menge des in Lösung gebliebenen Pb entsprach 13,6 mg bezw. 15,3 mg Pb SO_4.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 144. **Versuch 145.**

Die Lösungen bleiben 10 Minuten klar und farblos, nur das Ende des Einleitungsrohres ist etwas schwarz gefärbt. Nach 10 Minuten begann die Abscheidung vereinzelter schwarzer Körnchen, die sich bei weiterem Einleiten

noch vermehrten und bis zum Schluss als feinkörniger Niederschlag sich am Boden absetzten. Die Filtrate waren leicht grau getrübt; die darin gelösten Pb-Mengen entsprachen 136,2 mg bezw. 130,0 mg $PbSO_4$.

Fällungstemperatur = 80°.

Versuch 146. **Versuch 147.**

Die Lösungen bleiben bis zum Schluss des Einleitens von H_2S vollständig klar und farblos. Auch am Ende des Einleitungsrohres und an den Wänden des Becherglases konnte nicht die mindeste Schwarzfärbung beobachtet werden. Es blieb daher unter diesen Bedingungen alles Pb in Lösung.

Fällung bei Siedetemperatur.

Versuch 148. **Versuch 149.**

Auch bei diesen Versuchen blieb wie bei den vorherigen alles Pb in Lösung.

Fällungen aus 2fach n. H Cl-Konzentrationen.

Konstantes Volumen = 100 ccm; Einleitungsdauer von H_2S = 30 Minuten.

Der bei gewöhnlicher Temperatur entstandene $PbCl_2$ Niederschlag löste sich erst beim Erhitzen auf etwa 60° zu einer klaren Lösung auf. Dieselbe bleibt beim Abkühlen bis gegen 45° unverändert. Unter dieser Temperatur erfolgt bereits Wiederausscheidung von $PbCl_2$. Die Flüssigkeit wurde daher wieder auf 60° erhitzt und bei dieser Temperatur 30 Minuten lang mit H_2S gesättigt.

Fällungstemperatur = 60°.

Versuch 150. **Versuch 151.**

Während der ganzen Einleitungsdauer von H_2S fand nicht die geringste Ausscheidung eines Niederschlages statt. Alles Pb blieb daher unter diesen Bedingungen in Lösung.

Nach den vorangegangenen Versuchsergebnissen wurde beiliegende Tabelle ausgeführt. Die eingetragenen Zahlen geben die im Filtrat in Lösung gebliebenen Pb-Mengen in mg an.

Tabelle 2.

H Cl-Konzentration	Fällungstemperatur				
	20°	40°	60°	80°	Siedetemperatur
0fach n.					
1/10fach n.				0,6 0,2	6,0 4,9
1/4fach n.	Ausscheidung von Pb Cl_2			4,4 3,5	58,7 60,3
1/2fach n.	dto		6,6 5,9	61,3 63,4	Alles Pb bleibt gelöst
3/4fach n.	dto.	2,0 3,2	43,5 45,1	198,8 191,3	Alles Pb bleibt gelöst
1fach n.	dto.	13,6 15,3	136,2 130,0	Alles Pb bleibt gelöst	
2fach n.	Ausscheidung von Pb Cl_2	Alles Pb bleibt gelöst			

Aus der vorliegenden Tabelle geht hervor:

1. dass aus einer wässerigen Pb Cl_2-Lösung bei allen Temperaturen von 20° bis zur Siedetemperatur das Pb vollständig gefällt werden kann.

2 Dass bei 1/10 n. und 1/4 n. salzsaurer Lösung noch bis 60° bei 1/2 n. salzsaurer Lösung bis 40° die Fällung des Pb noch vollständig ist.

3. Dass in 1/4 n, 1/2 n., 3/4 n., 1fach n. salzsaurer Lösung bei 20°, in 2fach n. salzsaurer Lösung bis zu 40° eine Auscheidung von Pb Cl_2 stattfindet, weshalb alle diese Fälle für die Fällungen durch H_2S ausgeschaltet wurden.

4. Dass in 2fach n. salzsaurer Lösung von 60° ab bis zur Siedetemperatur alles Pb in Lösung bleibt, ebenso in 1fach n. salzsaurer Lösung von 80° ab, in 3/4 und 1/2fach n. salzsaurer Lösung bei Siedetemperatur.

Diese letzteren Fälle sind von besonderer Wichtigkeit, da sie es ermöglichen, eine quantitative Trennung von Cu und Pb durchzuführen, worüber der folgende Teil Aufschluss gibt.

III. Teil.

Trennung von Kupfer und Blei.

Beim Vergleich der zwei Tabellen für Kupfer- und Blei-Fällungen kommen für eine quantitative Trennung dieser beiden Metalle folgende Konzentrations- und Temperaturregionen in Betracht:

1. Einfach n. H Cl-Konzentratien bei 80° bis zur Siedetemperatur.

2. Zweifach n. H. Cl-Konzentration bei 60° bis zur Siedetemperatur.

Für die im Folgenden ausgeführten Trennungen von Cu und Pb entschied ich mich für den zweiten Fall und zwar für **Fällungen aus 2fach n. H Cl-Konzentration bei konstanter Temperatur von 80°.** Es wurden vier Versuche angestellt, bei welchen Cu und Pb in folgenden Verhältnissen miteinander gemischt waren:

1. Versuch: 8 ccm Cu-Lösung + 2 ccm Pb-Lösung (nebst Parallelversuch)
2. » 6 » » + 4 » »
3. » 4 » » + 6 » »
4. » 2 » » + 8 » »

Um die Fällungsflüssigkeiten bezüglich des Pb-Gehaltes $^1/_{50}$ n. zu machen, mussten sie entsprechend verdünnt werden und zwar bei Versuch 1 auf 100 ccm, bei Versuch 2 auf 200 ccm, bei Versuch 3 auf 300 ccm und bei Versuch 4 auf 400 ccm. Die Einleitungsdauer von H_2S betrug wie bisher 30 Minuten. Nach je 5 Minuten wurde Wasser von 80° nachgespritzt, um das Volumen konstant zu erhalten. Der Niederschlag wurde in 9 cm Filtern gesammelt. Um die Filtration nicht zu verzögern, wurden Trichter mit möglichst weitem Hals verwendet.

Die Niederschläge wurden mit 2fach n H Cl von 80° und mit H_2S gesättigt ausgewaschen, event. dekantiert, bis eine kleine Probe des ablaufenden Filtrates keine Reaktion auf Pb mehr ergab, darauf die H Cl mit H_2S-Wasser weggewaschen. Die Bestimmung des CuS-Niederschlages geschah nach der im ersten Teil beschriebenen Röstmethode.

Die Filtrate, welche sämtliches Blei in Lösung enthielten, wurden auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heissem Wasser gelöst, aus dieser Lösung das Pb durch $H_2S\,O_4$ gefällt und als $Pb\,SO_4$ bestimmt. Die Filtrate der Pb-Niederschläge endlich wurden noch auf Cu geprüft. Sie wurden zu diesem Zwecke auf etwa 100 ccm konzentriert, mit Ammoniak neutralisiert und dann mit H_2S gesättigt Die event. ausgefallenen Niederschläge wurden auf Cu untersucht.

Versuch 152. (Vorversuch.)

8 ccm Cu-Lösung + 2 ccm Pb-Lösung.

Die abgewog. Cu-Lösung enthält nach Berechn. 0,3188 g Cu O
» » Pb- » » » » — 0,2278 g Pb O

Der ausgefallene Cu S-Niederschlag wurde nur mit soviel H_2S-haltiger 2fach n. H Cl von 80° ausgewaschen als notwendig war, um den Niederschlag vom Becherglas auf das Filter zu bringen. Der Niederschlag wurde dann mit H_2S-haltigem Wasser nachgewaschen und die Menge desselben in zwei Tigeln nach der Röstmethode bestimmt. Das Filtrat wurde in der vorher angegebenen Weise weiter behandelt.

Die Wägungen ergaben für Cu: 0,3295 g Cu O
» Pb: 0,2174 g Pb O

Die zu hohen Cu-Resultate gègenüber den zu niedrigen Pb-Mengen machen es wahrscheinlich, dass sich bei der während des Filtrierens unvermeidlichen Abkühlung Pb ausgeschieden haben muss; wenn letzteres wirklich der Fall ist, dann müsste durch geeignetes Dekantieren und Auswaschen diese ausgeschiedenen Pb-Menge schliess-

lich wieder in Lösung gebracht werden und mit dem Filtrat vereinigt werden können. Mit Rücksicht darauf wurde im folgenden Wiederholungsversuch der Cu S-Niederschlag zweimal dekantiert und zwar wie bereits bemerkt, mit 2fach n. H Cl von 80° und bis zum Verschwinden der Pb-Reaktion ausgewaschen.

Versuch 153. (Wiederholungsversuch.)

Die abgewog. Cu-Lösung enthält nach Berechn.: 0,3164 g Cu O
» » Pb- » » » » 0,2179 g Pb O

Der Cu S-Niederschlag wurde zweimal mit je 100 ccm H_2S-haltiger 2fach n. H Cl von 80° dekantiert und schliesslich mit der gleichen Waschflüssigkeit vom Becherglas auf das Filter gespült. Eine kleine Probe des zuletzt ablaufenden Filtrates zeigte keine Pb-Reaktion mehr an. Zur Entfernung der H Cl aus dem Niederschlag wurde noch einige Male mit reinem H_2S-Wasser nachgewaschen.

Die Wägungen ergaben für Cu; 0,3155 g Cu O
» Pb: 0,2175 » Pb O

Das Filtrat des Cu S-Niederschlages, welches nur Pb enthalten sollte, zeigte nach Abscheidung des letzteren bei näherer Untersuchung geringe Spuren von Cu an.

Versuch 154.

6 ccm Cu-Lösung + 4 ccm Pb-Lösung.

Die abgewog. Cu-Lösung enthält nach Berechn.: 0,2459 g Cu O
» » Pb- » » » » 0,4333 » Pb O

Der Cu S-Niederschlag wurde einmal mit 100 ccm H_2S-haltiger H Cl von 80° dekantiert, dann mit der gleichen Flüssigkeit vom Becherglas auf das Filter gebracht und dort mit H_2S-Wasser zwecks Entfernung der überschüssigen H Cl nachgewaschen.

Die Wägungen ergaben für Cu: 0,2453 g Cu O
» Pb: 0,4330 » Pb O

Das Filtrat des Pb SO_4 Niederschlages erwies sich als vollständig Cu-frei.

Versuch 155.

4 ccm Cu-Lösung + 6 ccm Pb-Lösung.

Die abgewog. Cu-Lösung enthält nach Berechn.: 0,1586 g Cu O
» » Pb- » » » » 0,6718 » Pb O

Der Cu S-Niederschlag wurde wie vorher behandelt.

Die Wägungen ergaben für Cu: 0,1579 g Cu O
» Pb: 0,6714 » Pb O

Das Filtrat des Pb SO_4-Niederschlages war auch diesmal frei von Cu.

Versuch 156.

2 ccm Cu-Lösung + 8 ccm Pb;Lösung.

Die abgewog. Cu-Lösung enthält nach Berechn.: 0,0816 g Cu O
» » Pb- » » » » 0,8855 g Pb O

Der Cu S-Niederschlag wurde mit H_2S-haltiger 2fach n. H Cl von 80° solange ausgewaschen, bis eine kleine Probe des ablaufenden Filtrates keine Reaktion auf Pb mehr ergab.

Die Wägungen ergaben für Cu: 0,0810 g Cu O
» Pb: 0,8849 » Pb O

Das Filtrat des Pb SO_4-Niederschlages war wieder frei von Cu.

Schlussbemerkungen.

Wie bereits in den einleitenden Bemerkungen erwähnt, war es schon lange bekannt und ist auch jedem Analytiker geläufig, dass salzsaure Pb- und Cu-Lösungen sich gegen H_2S verschieden verhalten; doch sind die bisher über diese Verhältnisse bekannt gewordenen Tatsachen sehr dürftig und lückenhaft. Hauptzweck dieser Arbeit war, die zur genaueren Definition dieser Unterschiede erforderlichen analytischen Daten zu ermitteln und die gewonnenen Ergebnisse für die analytische Praxis nutzbar zu machen. Letztere finden sich zusammengestellt in zwei Tabellen, Seite 24 und 42, welche die Abhängigeit der Vollständigkeit der Fällung salzsaurer Cu- und Pb-Lösungen durch H_2S veranschaulichen. Ein Blick auf jede dieser Zusammenstellungen lässt sofort erkennen, innerhalb welcher Temperatur- und Konzentrations-Regionen vollständige Fällung des betreffenden Metalls eintritt; desgleichen wurden für Pb auch die Grenze festgestellt, jenseits deren weder ein Niederschlag von $PbCl_2$ noch ein solcher von PbS zu erwarten steht.[1]) Die Bestimmung dieser beiden Grenzen liess die Möglichkeit voraussehen, durch geeignete Wahl der Temperatur, Säure- und Metallkonzentration zu einer einfachen und rasch durchzuführenden Trennung beider Metalle zu gelangen. Dass eine solche tatsächlich möglich ist und auch auf verschiedene Mischungsverhältnisse der in Betracht kommenden Metalle Anwendung finden kann, dafür ist der Beweis durch die Ausführung von vier Beleganalysen erbracht. (Versuch 153—156.)

[1]) Für Cu wurde von der Bestimmung dieser Grenze abgesehen, da das Bedürfnis nach einer solchen vorläufig nicht vordringlich ist und auch praktische Schwierigkeiten bei Anwendung höherer Konzentrationen sich einstellten.

Damit ist jedoch der Nutzen, den wir aus einer solchen Tabelle ziehen, noch nicht erschöpft; auch das zwischen beiden Regionen gelegene Gebiet, für das die Voraussetzungen zu einer quantitativen Trennung von Cu und Pb nicht mehr zutreffen, lässt für eine grosse Zahl von Fällen unter Berücksichtigung der unmittelbar aus der Tabelle zu entnehmenden, einschränkenden Bedingungen eine einfache Lösung voraussehen.

Für die Trennung des Pb von anderen Metallen, deren Sulfide gegen H Cl beständiger sind, ist dies ohne weiteres klar. Soll z. B. aus irgend einem Grunde aus einer einfach n. salzsauren Lösung bei 60° ein Schwermetall durch H_2S bei Gegenwart von Pb gefällt werden, so ist aus der Tabelle zu entnehmen, dass bei einem Fällungsvolumen von 100 ccm noch ca. 86 mg Pb, entsprechend 130 mg $PbSO_4$ in Lösung bleiben. Man kann natürlich die in Lösung verbleibenden Quantitäten willkürlich steigern durch Erhöhung des Volumens (bei gleichbleibender Konzentration), sodass bei Vermehrung des Fällungsvolumens auf 200 ccm bereits 174 mg Pb = 260 mg $PbSO_4$ in Lösung erhalten und unter diesen Verhaltnissen von einem beigemengten Schwermetall quantitativ getrennt werden können. Im Ernstfalle wird man natürlich das Verhältnis so wählen, dass das Filtrat nicht mit dem in Lösung bleibenden Metall gesättigt ist, d. h. man wird einen gewissen Abstand von der Sättigungsgrenze einhalten, um nicht durch zufällige Temperaturschwankungen Bleisulfidausscheidungen und damit Ungenauigkeiten für die Analyse befürchten zu müssen.

Da das Cu S bereits zu den gegen H Cl weniger empfindlichen Sulfiden gehört, ist natürlich die Trennungsmöglichkeit gegen noch beständigere Sulfide eine beschränkte, doch lassen sich bereits mit dem geringen bis jetzt zur Verfügung stehenden Material wichtige, bisher nur schwierig zu erledigende Aufgaben in einfacher und auch sicherer Weise lösen. Hier nur ein Beispiel: Eine tatsächlich vorhandene, allerdings wenig bekannte Schwierigkeit besteht

bei der quntitativen Trennung grösserer As-Mengen von kleinen Cu-Mengen. Bei dem üblichen Verfahren, das Sulfidgemenge mit K OH oder K_2S zu extrahieren, geht wider Erwarten fast alles Cu in die alkalische Lösung über und kann daraus nur durch andauerndes Digerieren gewonnen werden. Da 5wertiges As noch ans 6fach n. H Cl-Lösung bei 70° quantitativ ausgefällt werden kann, so zeigt uns ein Blick auf unsere Tabelle, dass unter den gegebenen Bedingungen bei Anwendung von 100 ccm Fällungsflüssigkeit noch 37 mg Cu O in Lösung bleiben. Wie bereits oben erwähnt, kann man diese Menge durch Vermehrung des Volumens der Fällungsflüssigkeit (ohne Aenderung der H Cl-Konzentration) beliebig erhöhen. [1]) Wie ebenfalls bereits bemerkt, wird man darnach trachten, das Volumen so zu wählen, dass der jeweilige Sättigungsgrad für das in Lösung zu erhaltende Metall nicht erreicht wird.

Dass die Kenntnis der Beziehungen zwischen dem Fällungsergebnis und den wichtigsten Fällungsbedingungen, wie sie in den mehrfach genannten Tabellen ihren ziffermässigen Ausdruck finden, von nicht zu unterschätzender Bedeutung für die analytische Praxis ist, bedarf wohl kaum einer weiteren Begründung. Der Nutzen solcher Tabellen wird allerdings erst dann voll erkannt und gewürdigt werden können, wenn für jedes durch H_2S aus salzsaurer Lösung fällbare Metall auf Grund systematisch durchgeführter Untersuchungen die genauen Zahlenwerte in übersichtlicher Darstellung vorliegen. Bei der Raschheit, mit der Fällungen oben genannter Art ausführbar sind und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Sulfide erfahrungsgemäss zum Unterschied von den Hydroxyden sich gegenseitig kaum merklich beeinflussen, also Fehler dieser Herkunft, wie sie sich bei alkalischen Metallfällungen so störend bemerkbar machen, als ausgeschlossen betrachtet werden können, ist vorauszusehen, dass die Trennung von Schwermetallen nach dem hier empfohlenen

[1]) Die Vollständigkeit der As-Fällung wird durch Verringerung seiner Konzentration nicht beeinträchtigt.

Verfahren auch da Aufnahme finden wird, wo man bisher aus praktischen Gründen die Ansprüche an die Genauigkeit zu Gunsten des Zeitgewinnes zu reduzieren geneigt war.

Dass die in den genannten Tabellen enthaltenen Daten auch für präparative, speziell Reinigungszwecke von besonderer Wichtigkeit werden können, braucht wohl nicht besonders betont zu werden.